

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/008959

18.06.2004

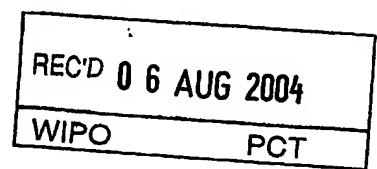
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-324162
[ST. 10/C]: [JP2003-324162]

出願人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ



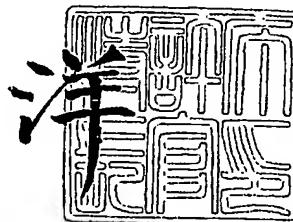
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

二〇〇四
七月
二十三日



出証番号 出証特2004-3064715

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0309171
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 山本 博将
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 田中 健次
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ 知的財産
部 電話03-3499-8946
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

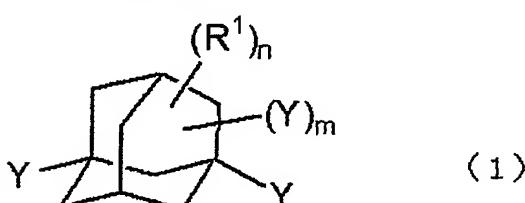
【請求項1】

アダマンタン骨格を有し、且つ2個以上のエポキシ基を有する化合物及び硬化剤を含有してなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

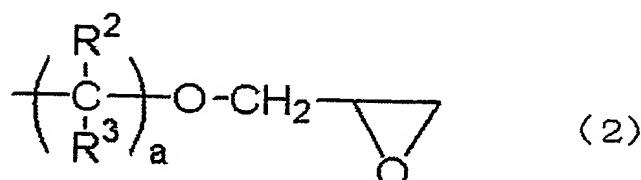
アダマンタン骨格を有し、且つ2個以上のエポキシ基を有する化合物が下記式(1)

【化1】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、nは0～2の整数であり、Yは下記式(2)で示される基である。)

【化2】



(式中、R²、R³はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、aは0～4の整数である。)

で示される基である。)

で示される化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の硬化性組成物からなる発光ダイオード用封止剤。

【請求項4】

請求項3に記載の封止剤で封止された発光ダイオード。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード、特に短波長発光ダイオードを封止するための封止材として好適に使用できる硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年における化合物半導体を用いた半導体発光素子である発光ダイオード（以下、LEDと称す）の進展はめざましく、発光材料として赤色～橙色のアルミニウム・インジウム・ガリウム・リン（AlInGaP）、青色のガリウムナイトライト（GaN）が開発され、さらに365nm、370nm等の400nm以下の近紫外LEDも実現されている。またLEDの白色化も、例えば蛍光体を青色LEDまたは近紫外LEDと組み合わせることにより達成されている。

【0003】

LEDには、寿命が長い、温度安定性が高い、調光が容易である、駆動電圧が低い等の優れた利点がある。特に発光効率が高く、信頼性に優れた点が高く評価され、ディスプレー、表示板、車載照明、信号灯、携帯電話、ビデオカメラなどへの応用が積極的に計られている。またそのパッケージ形状としては、砲弾型ランプ以外に、表面実装タイプなど各種用途にあったタイプが開発されている。特に白色LEDに関しては、照明用途への展開が図られており、従来の白熱電球、ハロゲンランプ、蛍光ランプなどの代替光源として非常に期待されているが、普及のためには、さらなる高輝度化および光源効率の向上が望まれている。

【0004】

LEDは一般に半導体素子を保護するために、エポキシ樹脂やシリコーン樹脂等の透明な封止剤で封止されている。封止剤として用いられる材料の中で、特にエポキシ樹脂は、密着性が高く、操作性良好、安価といった実用に適した材料であり、LED用途に広く用いられている。しかしながら、上に示したようなLEDの短波長化に伴い高い耐光性、高輝度化に伴う素子発熱に耐える高い耐熱性が特に強く求められている。ビスフェノールA型グリシドキシエーテル等を用いる現状のエポキシ樹脂では、これらの原因による劣化によって樹脂が黄変し、輝度低下ならびに色調変化を生じるという問題がある。

【0005】

この課題を解決するために、いくつかの検討がなされている。例えば、脂環式エポキシを水添ビスフェノールA型グリシドキシエーテルに添加することにより、いくらかの耐光性の向上が見られているが、実用上十分なレベルではなく、さらに耐熱性が低下し変色が生じている（特許文献1参照）。また前記組成物にさらにリン系酸化防止剤を添加することにより、熱変色は抑える効果は見られたものの、耐光性の低下が生じている。

【0006】

【特許文献1】特開2003-73452号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、特に、近紫外LED、白色LEDを封止する場合において、封止剤の耐光性、耐熱性、密着性の向上が求められている。そこで、本発明は、耐光性、耐熱性に優れた多官能エポキシ化合物およびエポキシ樹脂等を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記課題を解決すべく銳意検討を行なった。その結果、アダマンタン骨格を有する多官能エポキシ化合物が、耐光性、耐熱性等に優れた封止剤として好適に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、第一の本発明は、アダマンタン骨格を有し、且つ2個以上のエポキシ基を有する化合物及び硬化剤を含有してなることを特徴とする硬化性組成物である。また、第二の本発明は、上記硬化性組成物からなる発光ダイオード用封止剤であり、第三の本発明は、当該封止剤で封止された発光ダイオードである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性組成物の硬化体は、耐光性、耐熱性等に優れ、発光ダイオードに対する密着性も高いため、プライマーは近紫外LED、白色LED等の短波長LED等の封止剤として好適に使用することができる。

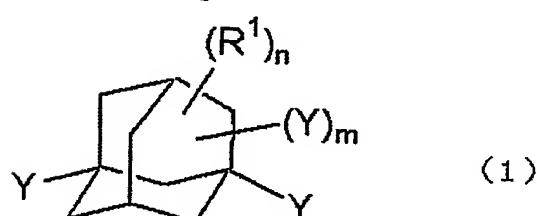
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の硬化性組成物で使用する「アダマンタン骨格を有し、且つ2個以上のエポキシ基を有する化合物」（以下、単に「エポキシ基含有アダマンタン化合物」ともいう）としては、このような条件を満足する化合物であれば特に限定されないが、合成の容易さ及び硬化体の耐光性、耐熱性等の点で、下記式（1）で示される化合物を使用するのが好適である。

【0012】

【化1】

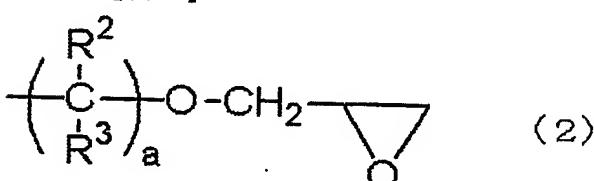


【0013】

式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、nは0～2の整数であり、Yは下記式（2）

【0014】

【化2】



【0015】

（式中、R²、R³はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、aは0～4の整数である。）
で示される基である。|

上記式（1）で示されるエポキシ基含有アダマンタン化合物は、アダマンタン骨格の2つの橋頭位（具体的は1位及び3位）に基-Yの形でエポキシ基を有するので、合成が容易である。

【0016】

前記式（1）中のR¹は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子を意味する。当該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、合成しやすいという理由からR¹はメチル基であるのが好適である。また、分子内に存在するR¹の数を表すnは0～2であるが、合成のしやすさ及び得られる硬化体の耐熱性の観点から、nは2であるのが好適である。当該n

が1又は2のとき、R¹の結合位置は1位及び3位以外の位置であれば特に限定されないが、5位、7位といった橋頭位であるのが好適である。

【0017】

前記式(1)中のYは前記式(2)で示される基を意味する。なお、前記式(2)においてR²、R³はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基を意味する。炭素数1～4のアルキル基としては、置換基R¹と同義である。また、1位及び3位以外に結合する基-Yの数を表すmは0～2の整数であるが、得られる硬化体の耐熱性、可とう性、溶解性の観点から、mは0または1であるのが好適であり、特にnは0であることが好ましい。当該mが1又は2のとき、基-Yの結合位置は特に限定されないが、5位又は6位であるのが好適である。またaは0～4の整数であるが、合成の容易さ、耐熱性の観点から好適には0または1の整数であり、特に0の整数が好ましい。

【0018】

前記式(1)で示されるエポキシ基含有アダマンタン化合物の中で好適なものを具体的に例示すれば、1,3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、5,7-ジメチル-1,3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1,3,5-トリス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1,3-ビス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン、1,3,5-トリス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン等のエポキシ基を有するアダマンタン化合物を挙げることができる。これらの中でも、得られる硬化体の耐熱性が高く、かつ製造が容易であることから、特に1,3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1,3,5-トリス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン等のエポキシ基を有するアダマンタン化合物を挙げることができる。

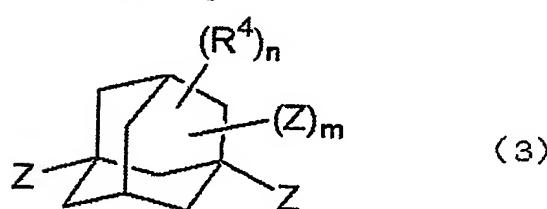
【0019】

本発明で使用するアダマンタン化合物は、不純物としてハロゲン原子を含量しないことが望ましく、特に製造プロセスで混入しやすい塩素原子は1000 ppm以下、特に好ましくは200 ppm以下であることが特に好ましい。

【0020】

前記式(1)で示されるエポキシ基含有アダマンタン化合物の製造方法は特に制限されないが、次のような方法により好適に製造することができる。即ち、下記式(3)

【化3】

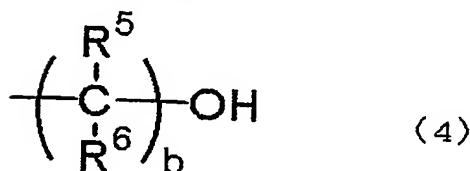


【0022】

〔式中、R⁴、m及びnは前記式(1)におけるR¹、m及びnと同義であり、Zは、下記式(4)〕

【0023】

【化4】



【0024】

〔式中、R⁵、R⁶およびbは、それぞれ前記式(2)におけるR²、R³およびaと同

義であり、bは0～4の整数である。]で示される基である。]で表される、橋頭位(3級炭素部位)に少なくとも2つの水酸基を有するアダマンタン化合物(原料化合物)を金属アルコラート化し、次いで脱離基を有するエポキシ化合物と反応させることにより好適に得ることができる。

【0025】

前記式(4)で示される原料化合物を具体的に例示すると、1,3-アダマンタンジオール、5-エチル-1,3-アダマンタンジオール、5,7-ジメチル-1,3-アダマオール、7-エチル-1,3,5-アダマンタントリオール、1,3,6-アダマンタントリタンテトラオール、1,3-ビス(ヒドキシメチル)アダマンタン、1,3,5-トリスマンタン等を挙げることができる。

【0026】

これら原料化合物は、アダマンタンあるいはアルキルアダマンタンを酸化する、或いはハロゲン化アダマンタンを加水分解することにより容易に得ることができる。上記酸化の方法としては、特開昭42-16621号公報および特開平2-104553号公報に開示されているクロム酸酸化法、特開2000-219646号公報および特開2001-26563号公報に開示されているルテニウム化合物および次亜塩素酸塩を用いた酸化法、特開平8-38909号公報又は特開平9-327626号公報および特開平10-286467号公報に開示されているヒドロキシフタルイミドを触媒とした酸化法等が採用できる。また、上記加水分解法としては特開平2-196744号公報および特開平3-118342号公報に開示されているような臭素化アダマンタンの加水分解法等が採用できる。

【0027】

上記式(4)で示されるアダマンタン化合物のアルコラート化は、溶媒中、塩基性化合物と反応させることによって行うことができる。このとき使用する塩基性化合物としては、ナトリウム等のアルカリ金属；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。上記塩基性化合物の使用量は特に制限されないが、前記式(4)で示されるアダマンタン化合物に含まれるのが好ましい。

【0028】

上記反応に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチ性極性溶媒等が挙げられる。

【0029】

上記反応の反応温度は特に制限されないが、塩基性化合物としてアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化物を使用する場合は0～80℃、アルカリ金属水酸化物を使用する場合は30～130℃が好ましい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～10時間程度である。

【0030】

アダマンタン化合物をアルコラート化した後、続いて脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物を添加することにより、本発明の硬化性アダマンタン化合物を得ることが出来る。

【0031】

上記脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物の使用量は特に制限されないが、前記式(4)で示されるアダマンタン化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5～5.0モル、特に1.0～1.5モルとなる量を使用するのが好ましい。

【0032】

上記反応の反応温度は特に制限されないが、0～130℃が好ましい。また、必要に応じてオートクレープ等の加圧装置を用いて反応を行ってもよい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～48時間程度である。なお、反応速度向上のため、よう化カリウム等の添加剤を使用してもよい。

【0033】

前記反応後、反応液を塩酸等の酸で中和後、精製処理を行うことにより、本発明の硬化性アダマンタン化合物を得ることが出来る。

【0034】

前記反応で使用する脱離基を有するオキセタン化合物としては、例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのp-トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。該化合物の合成法については、スペイン特許第2073995号公報に開示されている。具体的には、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンにR³SO₂Cl（式中、R³はp-トリル基等を示す）で表されるスルホニルクロリド化合物を適當な塩基性化合物、例えばビリジン等の存在下、有機溶媒中0℃～室温（25℃）で反応させることにより容易に合成することができる。

【0035】

また、前記反応で使用する脱離基を有するエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が挙げられる。

【0036】

前記式（1）で示される化合物に代表されるエポキシ基含有アダマンタン化合物は、アダマンタン骨格を有しているため優れた耐候性、耐熱性、耐熱性を有する硬化体を与えるばかりでなく、エポキシ基がアダマンタン骨格に導入されているので、重合時収縮が小さいという特徴を有する。このため、発光ダイオード用封止剤用途に、特に好適に使用できる。

【0037】

本発明の硬化性組成物は、エポキシ基含有アダマンタン化合物の他に硬化剤を含有することを必須とする。ここで、硬化剤とはエポキシ基と化学反応する官能基を有する化合物であってエポキシ基を有する化合物と反応して硬化体を形成する化合物を意味する。本発明の硬化性組成物で使用する硬化剤としては、通常のエポキシ化合物の硬化に使用される硬化剤が特に制限なく使用できる。このような硬化剤を例示すれば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック樹脂等のフェノール誘導体、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；m-フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物；ポリアミド等が挙げられる。これらの中で酸無水物が好ましく、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式の酸無水物が耐候性の点から特に好ましい。硬化剤の好ましい使用量は、組成物中に含まれるエポキシ基の合計モル数に対し硬化剤におけるエポキシ基と反応する官能基の合計モル数が0.6～1.5倍、特に0.8～1.2倍となるような量である。エポキシ基に対する該官能基の上記割合が、0.6倍未満である場合、あるいは1.4倍を越える場合には、得られる硬化体の強度、耐水性が低下し易い。

【0038】

また、本発明の硬化性組成物は、該組成物を重合硬化させるための触媒として、カチオン重合開始剤を含有するのが好適である。該カチオン重合開始剤はエポキシ基含有アダマンタン化合物をカチオン重合によって硬化させる。カチオン重合開始剤としてはカチオン重合開始剤として機能することが知られている公知の化合物を特に制限なく使用できるが、好適に使用できるカチオン重合開始剤を例示すれば、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ硫酸、クロルスルホン酸等のプロトン酸；三フッ化ホウ素、四塩化スズ、塩化鉄、五フッ化リン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン等のルイス酸とプロトン酸、水、アルコール

等のカチオン源との組み合わせ選ばれる開始剤；ヨウ素等のカチオン生成物；ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩、トリフェニルルフオスフォニウムジエチルフオスフォロジチオエート等のリン系の塩等の光カチオン開始剤等を挙げることができる。これらの中で、製造プロセス上、特に光カチオン開始剤を用いることが好ましい。カチオン開始剤の好ましい使用量は、組成物中に含まれるエポキカチオン重合開始剤を使用する場合には、重合促進の観点からオキセタン化合物を共反応して用いることが好ましい。好適に使用できるオキタセン化合物を具体的に例示すれば、キシリレンジオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン等のオキセタン化合物が挙げられる。

【0039】

また、本発明の硬化性組成物は、硬化促進剤を含むのが好適である。好適に使用できる効果促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7等の3級アミン、またのイミダゾール、またはこれらの有機酸塩、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の有機酸塩、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩、3フッ化ホウ素アミン塩、トリフェニルフオスフイン、さらにはテトラフェニルフオスフインブロ酸塩等を挙げることができる。これらのなかでも、耐光性の点から、テトラブチルフオスフの好ましい使用量は、エポキシ基含有アダマンタン化合物100重量部当たり、0.1～5重量部である。

【0040】

本発明の硬化性組成物には、密着性、電気特性、製造作業性等を向上させるために、エポキシ基含有アダマンタン化合物以外のエポキシ化合物（他のエポキシ化合物）を添加してもよい。当該他のエポキシ化合物としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。好適に使用できる他のエポキシ化合物を例示すれば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールCグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ジグリシジルビスフェノールF、トリグリシル-*p*-アミノフェノール、ノボラック型エポキシ等のフェノール型グリシジルエーテル類；ジグリシジルシクロヘキサン1, 3-ジカルボキシレート、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の脂環式グリシジルエーテル類；ビニルシクロヘキセンジオキシド、7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタ等の脂環式エポキシ類；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-*p*-オキシ安息香酸等のグリシジルエステル類等を挙げることができる。

【0041】

これら他のエポキシ化合物の中でも、耐光性の点から脂環式のエポキシ化合物が好ましく、例示すれば、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の脂環式グリシジルエーテル類；ビニルシクロヘキセンジオキシド、7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタ-3-イルメチル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-カルボキシレート等の脂環式エポキシ類が挙げられる。これらのなかでも、特に3, 4-エポキシシクロヘキシル基を有する脂環式エポキシが好ましく、例示すれば、7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタ-3-イルメチル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-カルボキシレートが挙げられる。

【0042】

これら他のエポキシ化合物の含有量は特に限定されないが、耐光性、耐熱性の観点から

エポキシ基含有アダマンタン化合物100重量部に対して1～1000重量部であるのが好適である。

【0043】

さらに、本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、ポリジメチルシロキサン、ポリフム等の充填剤、界面活性剤、レベリング剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール系等の耐光性、耐熱性の安定剤等を添加し、硬化後の特性を改良することもできる。これら添加剤の添加量は特に限定されないが、エポキシ基含有アダマンタン化合物及び他のエポキシ化合物を合わせた総量100重量部に対して1～1000重量部、特に20～500重量部であるのが好適である。

【0044】

本発明の硬化性組成物は、エポキシ基含有アダマンタン化合物および硬化剤、さらには必要に応じて前記した各種任意成分を混合することにより得られる。その混合方法としては、一般にはエポキシ基含有アダマンタン化合物と硬化剤およびカチオン重合開始剤以外の任意成分とを均一混合した後、最後にカチオン重合開始剤を加え均一混合することが好ましい。得られた組成物は減圧下消泡することが、硬化体の透明性を得るために好ましい。

【0045】

本発明の硬化性組成物は、耐光性、耐熱性等に優れるという特徴を有するため、LED素子の封止剤として好適に使用できる。本発明の硬化性組成物をLED素子の封止として使用する方法は、特に制限はないが、一般にはあらかじめパッケージにダイポンディングし、パッケージから延びる一対のリード線を差し込むことにより、プラスチック製型内に固定したLED素子に、本発明の硬化性組成物を注入した後に、熱または光照射により該組成物を硬化させることにより封止する方法が採用される。本発明の組成物を熱硬化させベヤー等に載置して加熱ゾーン（例えばヒーター板上）を通過させる方法等が採用できる。このとき、加熱温度はLED素子がダメージを受けない範囲であれば特に制限はないが、20～250℃、好適には80～200℃で行うのが好ましく、加熱時間は5分～48時間程度であるのが好適である。また、光照射により硬化を行なう場合の光源として、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ等の公知の光源を用いることが出来る。その際の光源、光照射量、照射時間は、用いる硬化性組成物の組成に合わせて適宜選択すればよい。

【0046】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】

なお、本実施例および比較例で得られた、LED封止用エポキシ樹脂は、以下に示す評価方法により諸物性を測定した。

(1) 耐光性試験

初期にはほぼ無色透明であった試験片を、キセノンウエザーメータ（スガイ試験器製、X25）にて、紫外光を含む光を500時間照射した後の、試験片の着色状態を目視で2段階に分けて評価した。

【0048】

(A) 少し黄変していた。

【0049】

(B) 強い黄変が見られた。

(2) 耐熱性試験

初期にはほぼ無色透明であった試験片を、150℃オープン中に、100時間静置した後の、試験片の着色状態を目視で2段階に分けて評価した。

【0050】

(A) 少し黄変していた。

【0051】

(B) 強い黄変が見られた。

【0052】

製造例1 1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタンの合成

窒素下、1, 3-アダマンタンジオール16.8 g (0.10 mol)、水素化ナトリウム5.3 g (0.22 mol)の脱水テトラヒドロフラン300 ml液を、還流温度で2時間攪拌した。これにエピクロルヒドリン20.4 g (0.22 mol)を滴下し、さらに還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200 mlを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体1.79 g (収率は6.4%)を得た。この化合物について、MASS, ¹H-NMRおよび元素分析を測定した結果、目的物である1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0053】

MASS (E I) : 分子量280 (M⁺)

¹H-NMR: δ 1.1-2.0 (m, 14 H)、2.7-4.1 (m, 10 H)。

元素分析: C₁₆H₂₄O₄として

計算値: C; 68.54 H; 8.63

実測値: C; 68.22 H; 8.85。

【0054】

実施例1

主剤として製造例1で得られた1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン28 g、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸16 gを均一になるまで混合攪拌した。ついで硬化触媒としてテトラブチルフォスフォニウムジエチルフォスフォロジチオエート0.16 gを加えて混合した。ついでこの溶液を、間隔5 mmの対向配置した2枚のガラス板の隙間に流し込み、120°Cにて3時間硬化させることにより、ほぼ透明な厚み5 mmの平板(サンプル1)を得た。前記の要領で、耐光性、耐熱性を評価した。結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

	サンプルNo.	耐光性	耐熱性
実施例1	1	A	A
比較例1	2	B	A
比較例2	3	A	B

【0056】

比較例1

主剤としてビスフェノールAグリシジルエーテル34 gを用いた以外は、実施例1と同様な方法により、ほぼ透明な厚み5 mmの平板(サンプル2)を得た。実施例1の要領で、耐光性、耐熱性を評価した。結果をまとめて表1に示した。

【0057】

比較例2

主剤として水添ビスフェノールAグリシジルエーテル35.2 gを用いた以外は、実施例1と同様な方法により、ほぼ透明な厚み5 mmの平板(サンプル3)を得た。実施例1

の要領で、耐光性、耐熱性を評価した。結果をまとめて表1に示した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 発光ダイオード用封止剤であって、優れた耐光性および耐熱性を示し、長期間使用しても黄変し難い封止剤を提供する。

【解決手段】 例えば1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタンのような「アダマンタン骨格を有し、且つ2個以上のエポキシ基を有する化合物」及びメチルヘキサヒドロ無水フタル酸のような硬化剤を含有してなり、更に必要に応じてテトラブチルfosfオニウムジエチルfosfオロジチオエート等のカチオン重合開始剤を含有する硬化性組成物を発光ダイオード用の封止剤として使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-324162
受付番号	50301533860
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月17日

特願 2003-324162

出願人履歴情報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日 2003年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県周南市御影町1番1号
氏名 株式会社トクヤマ